

54 ELECTROCHROMIC DISPLAY DEVICE

11) 57-158623 (A) (43) 30.9.1982 (19) JP

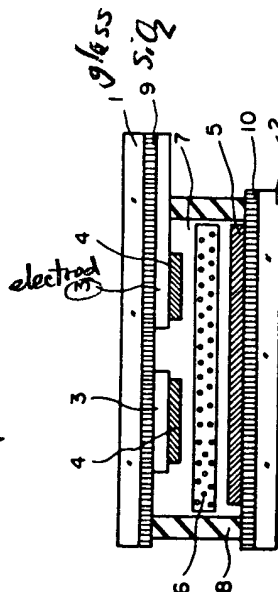
12) Appl. No. 56-43857 (22) 27.3.1981

13) HITACHI SEISAKUSHO K.K. (72) YASUHIKO SHINDOU(3)

51) Int. CP. G02F1/17,G09F9/00

PURPOSE: To keep the display quality high over a long term by coating the opposite insides of the glass substrates with SiO_2 films to prevent the diffusion of alkali ions from the substrate glass.

CONSTITUTION: SiO_2 films 9 are formed on the opposite insides of substrates 1, 2 made of soda lime glass, and the substrate 1 provided with a display electrode 3 is composed of the glass, the SiO_2 film and the electrically conductive transparent film. Thus, the substrate glass 1, 2 is isolated from the interface between a WO_3 film and the electrically conductive transparent film and from an electrolyte 7 to prevent the dissolution of the WO_3 film due to the diffusion of alkali ions such as Na^+ . Accordingly, the electrochromic display quality can be kept high over a long term.



54 DISPLAY DEVICE

11) 57-158624 (A) (43) 30.9.1982 (19) JP

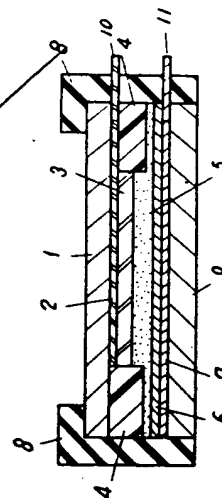
12) Appl. No. 56-44509 (22) 25.3.1981

13) MATSUSHITA DENKI SANGYO K.K. (72) SATOSHI SEKIDO(1)

51) Int. CP. G02F1/17,C09K9/00,G09F9/00

PURPOSE: To obtain a display device working in a wide temp. range, having a memorizing property, dropping the working voltage, and reducing the consumed electric power by adding a compound consisting of Rb, K and Cu iodides and chlorides to a solid electrolyte layer between a display electrode and an opposite electrode.

CONSTITUTION: A display electrode 3 laid on a transparent electrode 2 is set opposite to an opposite electrode 6 with a solid electrolyte layer 5 in between to obtain a display device. At this time, the layer 5 is made of solid obtd. by molding powder of a compound represented by a chemical formula $\text{MeCu}_x\text{I}_{2-x}\text{Cl}_{3+x}$ (where $0.25 \leq x \leq 0.5$, and Me is Rb and K in 9:1~3:1) with resol resin or the like. To the display electrode 3 is added at least one of WO_3 and MoO_3 or a eutectic thereof, and to the opposite electrode 6 is added a mixture of one or more among $\text{Cu}_2\text{S}+\text{Cu}$, TiS_2+Cu and Cu_2S with an electrolyte. This display device reduces the quantity of electricity required for writing and the responding time.



54 PARALLEL-TO-SERIAL CONVERTER OF OPTICAL DATA

11) 57-158625 (A) (43) 30.9.1982 (19) JP

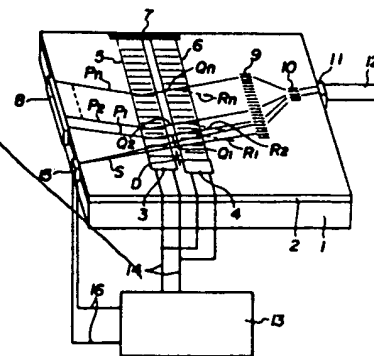
12) Appl. No. 56-43773 (22) 25.3.1981

13) TATEISHI DENKI K.K. (72) NORIHIRO OOTA(3)

51) Int. CP. G02F1/33//G02B5/174,G02F1/11,H04B9/00

PURPOSE: To attain the direct conversion for the optical data of the parallel input into a serial optical data, by setting an ultrasonic wave oscillator IDT on the waveguide layer on the surface of a piezoelectric substrate and carrying out a selective Bragg diffraction through the IDT and the parallel optical data.

CONSTITUTION: The signal to drive IDT3 and 4 is transmitted from a driving circuit 13 via a lead wire 14, and at the same time the pulse type start signal is applied to an LD15 via a lead wire 16. As a result, the light emitted from the LD15 is directly made incident to a grating lens 9. Then the parallel optical data supplied by beams $P_1 \sim P_n$ is extracted only by one unit by propagating beams 5 and 6 of the IDT3 and 4. These extracted beams $Q_1 \sim Q_n$ can be extracted in the form of serial signals out of a fiber connector 11 via lenses 9 and 10. In such way, the optical data which is supplied in parallel can be converted directly into a serial optical data without converting it into the electric signal.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—158623

⑬ Int. Cl.³
G 02 F 1/17
G 09 F 9/00

識別記号
庁内整理番号
7267—2H
6865—5C

⑭ 公開 昭和57年(1982)9月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ エレクトロクロミック表示装置

⑯ 特 願 昭56—43857

⑰ 出 願 昭56(1981)3月27日

⑱ 発 明 者 神藤保彦
茂原市早野3300番地株式会社日
立製作所茂原工場内

⑲ 発 明 者 衣川清重
茂原市早野3300番地株式会社日
立製作所茂原工場内

⑳ 発 明 者 松山茂
茂原市早野3300番地株式会社日
立製作所茂原工場内

㉑ 発 明 者 神山富治
茂原市早野3300番地株式会社日
立製作所茂原工場内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 エレクトロクロミック表示装置
特許請求の範囲

ソーダライムガラスからなる対向基板と、その一方の基板の内面上に設けた透明導電膜からなる表示用電極と、他方の基板の内面上に設けた対向電極と、前記表示用電極上に設けた三酸化タングステンからなる発色層と、前記両基板間に充填した電解質とを備え、少なくとも前記表示用電極を有する基板の内面を SiO_2 膜によつて被覆して該基板を表示用電極および前記電解質から遮断したことを特徴とするエレクトロクロミック表示装置。

発明の詳細な説明

本発明は、エレクトロクロミズムを利用した表示装置、特にそのガラス基板に関するものである。

エレクトロクロミズムは、ある種の物質(エレクトロクロミック物質)に電圧を印加すると酸化還元反応によつて光吸収特性が可逆的に変化する現象であり、これを利用してエレクトロクロミック表示装置(以下、ECD装置と略記する)が作ら

れている。

第1図に、従来用いられているこの種のECD装置の一例を示す。同図において、ソーダライムガラスによつて構成された対向する2枚の基板1、2の一方の基板1の内面に、酸化インジウムあるいは酸化スズ等の透明導電膜からなる表示用電極3を、蒸着、スパッタリングあるいはCVD法等によつて形成し、その上に更にエレクトロクロミック物質としての三酸化タングステン WO_3 からなる発色層4を形成してある。他方の基板2の内面には前記表示用電極3に対応して対向電極5を形成してある。これら両基板1、2の間には反射板6を設けてあり、間隙には電解質7を充填し、周辺をシール材8によつてシールしてある。

しかしながら、上記構成を有するECD装置においては、ソーダライムガラスからのアルカリイオン、特に Na^+ が、発色層4の WO_3 膜と表示用電極3の透明導電膜との界面および電解質7へ拡散する現象が著しく、拡散したアルカリイオンが水分の存在によつて容易にアルカリ性溶液となり、 WO_3

93-3324
S.I.C., TRANSLATIONS BRANCH



膜を溶解するという問題があつた。特に、透明導電膜からなる表示用電極3と対向電極5との間に電界を印加した場合、 Na^+ は WO_3 膜中にまで浸入し、その溶解を更に加速する。このように WO_3 膜が破壊された場合、ECD装置の酸化還元の可逆性が失われ、発色濃度の低下、消色性能の劣化等の表示品質の劣化が生じる。

本発明は、従来技術の上述したような欠点を解消するためになされたものであり、その目的は、基板ガラスからのアルカリイオンの拡散を防止し、長期間に亘つてECDの表示品質を良好に保つことにある。

このような目的を達成するために、本発明によるECD装置は、対向するガラス基板の内面を SiO_2 膜によつて被覆したものである。以下、実施例を用いて本発明によるECD装置を詳細に説明する。

第2図は、本発明によるECD装置の一実施例を示す断面図であり、第1図と同一部分は同一記号を用いてその詳細説明を省略する。第2図において、ソーダライムガラスによつて構成された基板

よれば、安価かつ容易にECDの高表示品質を確保することが可能となる。

なお、上述した実施例においては、対向電極5を形成する基板2の内面にも SiO_2 膜10を設けたが、これは省略しても、表示用電極3および発色層4を形成する基板1の内面に SiO_2 膜9を設けてあれば、 WO_3 膜溶出防止の効果はある程度確保することが可能である。

以上説明したように、本発明によるECD装置によれば、ガラス基板の内面を SiO_2 膜で被覆したことにより、基板ガラス中のアルカリイオンの拡散を有効に防止することができる。従つて、発色層としての WO_3 膜の破壊を防ぐことができ、ECDの表示品質を長期間に亘つて良好な状態に保つことが可能になるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

第1図は従来のエレクトロクロミック表示装置を示す断面図、第2図は本発明によるエレクトロクロミック表示装置の一実施例を示す断面図である。

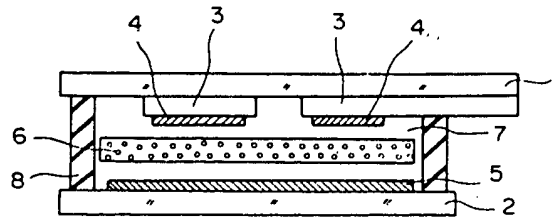
1, 2の対向する内面に、それぞれ SiO_2 膜9, 10を形成し、表示用電極3を設けた基板1を、ソーダライムガラス+ SiO_2 膜+透明導電膜の構成としている。ここで SiO_2 膜9および10の形成は、透明導電膜の形成と同様に蒸着、スパッタリング、CVD法等によつて行なつてもよいし、また、シリコンの水酸化物(例えばテトラエトキシラン等)のアルコール溶液を基板1, 2に塗布して焼成する方法等によつても形成することができる。

このように、基板1, 2の内面に SiO_2 膜9, 10を形成し、基板ガラスを WO_3 膜-透明導電膜界面および電解質7から遮断したことにより、 Na^+ 等のアルカリイオンの拡散によつて生じる WO_3 膜の溶解が有効に防止される。同様の効果は、基板1, 2を、ソーダライムガラスの代わりに石英ガラス、ホウ酸ガラスあるいはパイレンクス等の無アルカリガラスにより構成することによつても確保することが可能であるが、その場合にはコストの増加が避けられない。これに対して本発明に

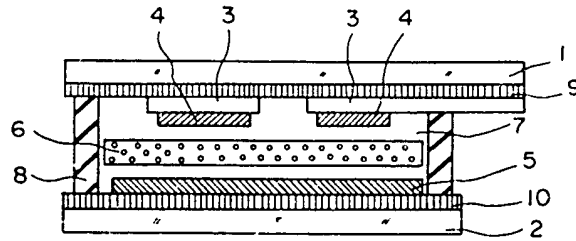
1, 2・・・基板、3・・・表示用電極、
4・・・発色層、5・・・対向電極、7・・・電解質、9, 10・・・ SiO_2 膜。

代理人 弁理士 薄 田 利 幸

第1図



第2図



Japanese Kokai Patent Publication No. 57-158623; published September 30, 1982; Application No. 56-43857, filed March 27, 1981; IPC:³ G 02 F 1/17 G 09 F 9/00; Inventor: Yasuhiko Shindo, et al.; Assignee: Hitachi, Ltd.; Japanese Title: Erektorokuro-mikku Hyoji Sochi

Electrochromic Display Device

Claim

An electrochromic display device characterized by the fact that it is equipped with substrates made of soda lime glass, that face each other, a display electrode made of a transparent conductive material that is provided on the inner surface of one substrate, an opposing electrode that is provided on the inner surface of the other substrate, a chromic layer, made of tungstic trioxide, provided on the aforementioned display electrode, and an electrolytic material fills the space between the aforementioned electrodes; and by the fact that, at the least, the inner surface of the aforementioned substrate that has the display electrode is coated with an SiO₂ film, and thus said substrate is isolated from the display electrode and the aforementioned electrolytic substance.

Detailed Description of the Invention

This invention pertains to display devices that use electrochromism, particularly to glass substrates.

Electrochromism is the phenomenon wherein the optical absorption characteristics of a certain substance (electrochromic

substance) are reversibly changed by an oxidation-reduction reaction when voltage is applied to the substance. Electrochromic display devices (hereafter abbreviated ECD device) are produced by making use of this phenomenon.

Figure 1 shows an example of this kind of ECD device that has been used in the past. In the figure, display electrode 3, made of a transparent conductive film, e.g. indium oxide or tin oxide, is formed using vapor deposition, sputtering or CVD on the inner surface of substrate 1, which is one of the two substrates 1 and 2 composed of soda lime glass that face each other. Chromic layer 4, made of tungstic trioxide WO_3 , as the electrochromic substance, is further formed on top of this. Opposing electrode 5 is formed opposite aforementioned display electrode 3 on the inner surface of the other substrate 2. Reflecting plate 6 is provided between these two substrates 1 and 2. The space between is filled with electrolytic substance 7, and the perimeter is sealed by sealing material 8.

With ECD devices that have the structure aforementioned, however, there is extensive dispersion of alkali ions, particularly Na^+ , to the boundary of the WO_3 film of chromic layer 4 and the transparent conductive film of display electrode 3, and to electrolytic substance 7. The dispersed alkali ions readily form an alkaline solution in the presence of moisture, with the problem being that this dissolves the WO_3 film. In particular, when an electrical field is applied between display electrode 3, made of a transparent conductive material, and opposing electrode

5, Na^+ is impregnated as far as the WO_3 film, and its dissolution is further accelerated. When the WO_3 film is broken down in this way, the display quality deteriorates as the reversibility of the ECD device's oxidation-reduction is destroyed, chromic density is reduced, and the color extinguishing¹ properties are reduced.

This invention is intended to eliminate the problems with the prior art described above. This objective lies in preventing dispersion of alkali ions from the substrate glass and maintaining good ECD display quality over a long period of time.

In order to achieve this objective, in the ECD device produced according to this invention, the inner surfaces of the glass substrates facing each other are coated with SiO_2 . The ECD device based on this invention is described in detail below using an application example.

Figure 2 is a cross section of an application example of an ECD device based on this invention. Parts that are the same as in Figure 1 use the same symbols; a detailed description of these will be omitted. In Figure 2, SiO_2 films 9 and 10 are formed on the inner surfaces of substrates 1 and 2, respectively, that face each other and are composed of soda lime glass. Substrate 1, provided with display electrode 3, is composed of soda lime glass + SiO_2 film + transparent conductive film. Here, SiO_2 films 9 and 10 may be formed in the same manner as the transparent conductive electrode, e.g. with vapor deposition, sputtering or CVD. In

¹Translator's Note: This is a literal translation of the Japanese.

addition, they may be formed by coating substrates 1 and 2 with an alcohol solution of a silicon hydroxide (for example, tetraethoxy silane) and baking.

In this way, dissolution of the WO_3 film created by dispersion of alkali ions, e.g. Na^+ , is prevented by forming SiO_2 films 9 and 10 on the surfaces of substrates 1 and 2 and shielding the substrate glass from the WO_3 film-transparent conductive film interface and electrolytic material 7. The same results can be ensured by forming substrates 1 and 2 of a non-alkali glass, e.g. quartz glass, boron sulfate glass, or Pyrex, in place of soda lime glass, but increased costs cannot be avoided in this case. In contrast with this, it is possible to maintain good ECD display quality inexpensively and easily with this invention.

Note that, in the example described above, SiO_2 film 10 is also provided on the inner surface of substrate 2, on which opposing electrode 5 is formed. Even if this is omitted, it is possible to prevent the elusion of the WO_3 film to a certain degree if SiO_2 film 9 is provided on the inner surface of substrate 1, where display electrode 3 and chromic layer 4 are formed.

As described above, with an ECD device based on this invention, dispersion of alkali ions in the glass substrates can be effectively prevented by covering the inner surfaces of the glass surfaces with SiO_2 films. Thus, the effects achieved are that the breakdown of the WO_3 film, that serves as the chromic layer,

can be prevented, and ECD display quality can be satisfactorily maintained over a long period of time.

Brief Description of the Figures

Figure 1 is a cross section showing a conventional electrochromic display device. Figure 2 is a cross section showing an application example of an electrochromic display device based on this invention.

1, 2 ... substrate, 3 ... display electrode, 4 .. chromic layer, 5 ... opposing electrode, 7 ... electrolytic substance, 9, 10 ... SiO₂ film.

Translations Branch
U.S. Patent and Trademark Office
August 6, 1993
Daniel Barber